

可視光での水分解を目指したd0系酸窒化物光触媒の 固溶体形成によるバンドポテンシャル及び光触媒特 性制御

著者	植田 紘一郎
号	57
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第4799号
URL	http://hdl.handle.net/10097/61942

うえだ こういちろう

氏 名 植 田 紘 一 郎

授 与 学 位 博士 (工学)

学 位 授 与 年 月 日 平成 25 年 3 月 27 日

学 位 授 与 の 根 拠 法 規 学位規則第 4 条第 1 項

研究科, 専攻の名称 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 化学工学専攻

学 位 論 文 題 目 可視光での水分解を目指した d^0 系酸窒化物光触媒の固溶体形成
によるバンドポテンシャル及び光触媒特性制御

指 導 教 員 東北大学教授 垣花 真人

論 文 審 査 委 員 主査 東北大学教授 垣花 真人 東北大学教授 富重 圭一
東北大学教授 佐藤 次雄 東北大学准教授 加藤 英樹

論 文 内 容 要 旨

本論文は、 d^0 系の酸窒化物光触媒と酸化物光触媒をエンドメンバーとした酸窒化物固溶体を合成し、そのバンドポテンシャル及び光触媒特性制御した結果についてまとめた。第 1 章では序論として本研究の背景、第 2 章では実験方法について述べた。第 3 章では $\text{Na}_x\text{La}_{1-x}\text{TaO}_{1+2x}\text{N}_{2-2x}$ 固溶体の合成及び光触媒特性制御について、4 章では $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{1+2x}\text{N}_{2-2x}$ 固溶体の合成及び光触媒特性制御について述べた。第 5 章では第 3, 4 章の総括を行うとともに今後の展望を示した。

第 1 章ではまず人類のエネルギー消費事情について述べ、化石燃料の使用量低減と、再生可能エネルギーを利用したクリーンエネルギー獲得の必要性について述べた。次いで利用すべき再生可能エネルギーとして太陽エネルギーを挙げた。その後、光触媒材料を用いた太陽エネルギー変換による水素製造がクリーンエネルギーの候補として魅力的であることを示し、研究対象として水分解光触媒材料を選ぶに至った理由を示した。続いて、太陽光スペクトルと水分解光触媒材料に求められる性能との関係性を示し、可視光照射下で高効率に水分解可能な光触媒の開発が不可欠であることを示した。その後、これまでに報告されている水分解光触媒材料が d^0 あるいは d^{10} 電子状態の金属イオンを含む酸化物であり、可視光には応答しないことについて参考文献を挙げて紹介した。また、それらを克服する光触媒材料の可視光応答化の手法について参考文献を挙げて述べた。今日までに報告されている可視光応答型の水分解光触媒材料が d^{10} 系酸窒化物材料の、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x\text{N}_{1-x}\text{O}_x$ と $\text{Zn}_{1+x}\text{GeN}_2\text{O}_x$ のみであることを挙げ、酸窒化物が可視光応答型の水分解光触媒材料開発の有望な材料群であることを示した。特に、酸化物においては d^{10} 系よりも報告例が多い d^0 系の酸窒化物材料開発が重要な研究課題であることを示した。これらの背景を受け、本研究の目的が d^0 系酸窒化物光触媒の固溶体形成によるバンドポテンシャル及び光触媒特性制御することにあることを述べた。

第 2 章では本論文では行った実験についてその方法を示した。酸窒化物固溶体は全て、対応する金属組成の酸化物前駆体をアンモニア気流中で窒化処理することで合成した。酸化物前駆体は、錯体重合法により得た。窒化

処理は、環状炉を用いてアンモニア気流中において目的温度まで昇温し、加熱処理することで行った。合成した酸窒化物は水洗した後に乾燥させ、各種キャラクタリゼーション及び光触媒活性評価を行った。

光触媒活性評価は、閉鎖循環系に上方照射型パイレックス反応管を接続した状態で、犠牲試薬存在下における水素もしくは酸素生成反応及び水分解反応について行った。反応管には、水フィルター付き照射窓を備えた上方照射型反応管を使用した。光触媒を各種反応溶液に懸濁させながら反応を行った。光源には 300 W の Xe ランプを使用し、カットオフフィルターを用いて可視光のみを照射した。反応溶液には、水素生成反応ではメタノール水溶液を用い、酸素生成反応では硝酸銀水溶液を用い、pH 緩衝剤として La_2O_3 を添加した。水分解反応は蒸留水を用いた。生成した気体は、オンラインのガスクロマトグラフを用いて分析した。

第 3 章では、酸素生成に活性を示さない Ta 系ペロブスカイト型酸窒化物である LaTaON_2 に対して、価電子帯ポテンシャルの制御による光触媒特性制御を目的として酸化物 NaTaO_3 との固溶体 $\text{Na}_x\text{La}_{1-x}\text{TaO}_{1+2x}\text{N}_{2-2x}$ を合成した結果及び光触媒特性制御した結果について述べた。はじめに、酸化物前駆体を窒化処理することで酸窒化物固溶体が合成できることと酸窒化物の合成に必要な窒化時間が固溶体組成に依存することを示した。また Na 固溶量が多い組成ほど短時間の窒化がふさわしいこと、この理由が窒化処理中の Na 揮発によることを明らかにした。合成した固溶体の組成分析を行い、Na を除く金属イオンが、理論組成通りに固溶体中に含まれることを明らかにした。アニオンに組成についてもその固溶量を分析し、 x の増加に従い酸素固溶量が増加し、窒素固溶量が減少することを明らかにした。また酸化物に近い組成の酸窒化物固溶体は、窒素が理論組成に対して固溶量が少なく、これらの固溶体が窒素ドープ型の酸化物に近い性質を持つことを明らかにした。固溶体の電子顕微鏡観察の結果から、 LaTaON_2 は 200 nm 程度の一次粒子の凝集体として、固溶体は 100 nm 程度の一次粒子の凝集体として得られることがわかった。また、微粒化によるバンドギャップ変化は起こらないことを確認した。これら固溶体の拡散反射分光分光のプロファイルおよび算出されたバンドギャップから、バンドギャップが組成によって変化していることと、酸化物に近い組成の固溶体では窒素ドープ型の酸化物であることを明らかにした。XPS 測定の結果から、 LaTaON_2 と固溶体との間で Ta 種の化学状態に変化がみられないことから、固溶体形成によって化学状態の変化が起こらないことが明らかになった。これらの結果から、固溶体形成によるバン

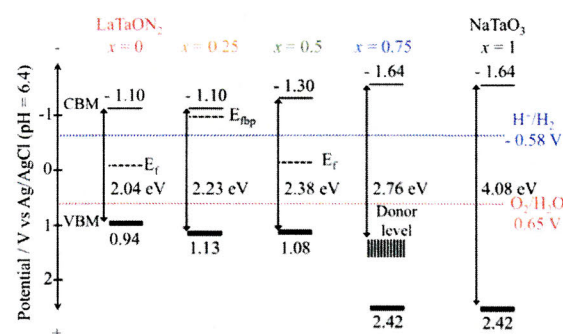


Fig. 1 Estimated band potentials of $\text{Na}_x\text{La}_{1-x}\text{TaO}_{1+2x}\text{N}_{2-2x}$ solid solutions

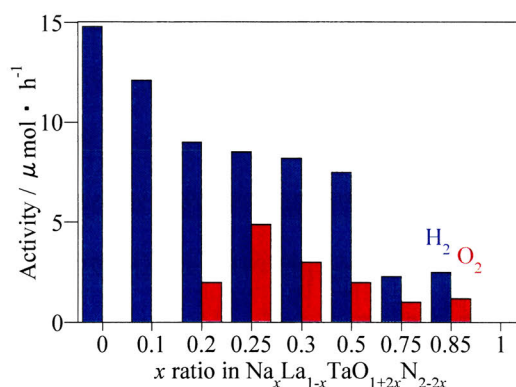


Fig. 2 Photocatalytic activity of $\text{Na}_x\text{La}_{1-x}\text{TaO}_{1+2x}\text{N}_{2-2x}$ solid solutions

ドギャップ変化は、固溶体のバンドポテンシャル変化に起因することがわかった。光電気化学測定を行い固溶体のバンドポテンシャルを推定した。(Fig. 1) これにより、固溶体形成により価電子帯上端 (VBM) が正側へとシフトしていることが明らかになった。次いで、犠牲試薬存在下での可視光照射下における固溶体の光触媒特性を評価したところ、 LaTaON_2 は酸素生成反応に活性がなかったのに対して、固溶体では水素生成反応及び酸素生成反応に活性を示すことが明らかになった (Fig. 2)。特に VBM との差が 0.4 以上で酸素生成活性が発現することがわかった。また、その値が大きい程活性が高くなることがわかった。ただし $x = 0.75$ 以上の組成では窒素ドープ型の光触媒であったためこれには当てはまらないことがわかった。以上のように、 $\text{Na}_x\text{La}_{1-x}\text{TaO}_{1+2x}\text{N}_{2-2x}$ 固溶体形成によりバンドポテンシャルを制御することに成功した。またこのバンドポテンシャル制御により、光触媒特性の制御に成功した。Ta 系ペロブスカイト酸窒化物として初めて、水素生成反応、酸素生成反応共に活性な光触媒材料を得ることに成功した。

第 4 章では、酸素生成に活性を示さない Ta 系ペロブスカイト型酸窒化物である LaTaON_2 に対して、価電子帯ポテンシャル及び伝導帯の制御による光触媒特性制御を目的として酸化物 SrTiO_3 との固溶体 $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{1+2x}\text{N}_{2-2x}$ を合成した結果及び光触媒特性制御した結果について述べた。3 章の固溶体は x が増加するにつれてバンドギャップが大きくなったことから可視光吸収量が減少した。これは固溶体では伝導帯の制御を考慮していなかったためであるといえる。本章では、Ta よりも正側に伝導帯を形成することができる Ti を含んだ酸化物をエンドメンバーに用いることで、価電子帯及び伝導帯の制御を行った。酸化物前駆体を窒化処理することで酸窒化物固溶体が合成できること、組成によらず単一の窒化時間で合成可能であることを示した。合成した固溶体の組成分析を行い金属イオンが、理論組成通りに固溶体中に含まれることを明らかにした。アニオンに組成についてもその固溶量を分析し、 x の増加に従い酸素固溶量が増加し、窒素固溶量が減少することを明らかにした。また酸化物に近い組成の酸窒化物固溶体においても窒素が理論組成通り含まれていることを明らかにした。電子顕微鏡観察の結果から、固溶体は 100 nm 程度の一次粒子の凝集体として得られることがわかった。またこれら固溶体の拡散反射吸光分光の結果

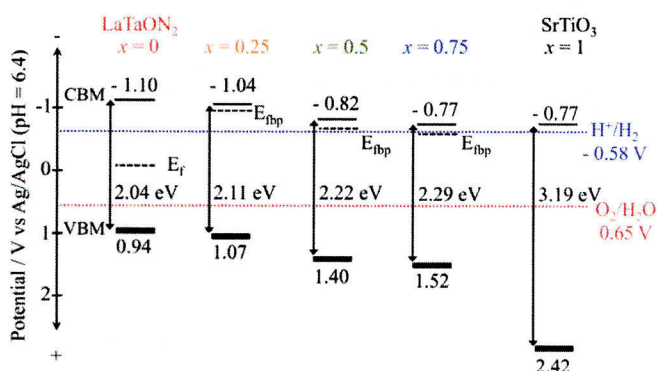


Fig. 3 Estimated band potentials of $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{1+2x}\text{N}_{2-2x}$ solid solutions

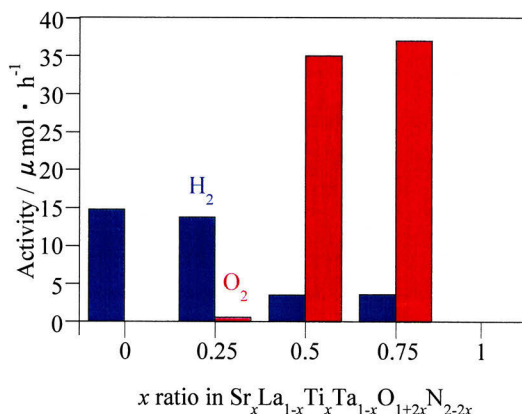


Fig. 4 Photocatalytic activity of $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{1+2x}\text{N}_{2-2x}$ solid solutions

から、バンドギャップが組成によって変化していることが明らかになった。またそのプロファイルから、固溶体がバンドギャップ遷移型の酸窒化物であることを明らかにした。これらの結果と光電気化学測定の結果から固溶体のバンドポテンシャルを算出した。(Fig. 3) これにより、固溶体形成することでVBMが正側へとシフトしていることが明らかになった。また、Ti固容量の増加に従い、伝導帯下端(CBM)も正側へとシフトしていることが明らかになった。次いで、犠牲試薬存在下での可視光照射下における固溶体の光触媒特性を評価したところ、 LaTaON_2 は酸素生成反応に活性がなかったのに対して、固溶体では水素生成反応及び酸素生成反応に活性を示すことが明らかになった(Fig. 4)。と同様に特にVBMと $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ との差が0.4以上で酸素生成活性が発現することがわかった。また、その値が大きい程活性が高くなることがわかった。とくに $x = 0.75$ の酸化物よりの組成でも高い光触媒活性が得られた。このように固溶体形成により、CBMおよびVBMの制御に成功した。可視光吸収量の減少を抑制できた。またこれらの材料は水素生成反応、酸素生成反応共に活性な光触媒材料であった。

本研究では、酸素生成に活性を示さないTa系ペロブスカイト型酸窒化物である LaTaON_2 に対して、酸化物との固溶体形成により、酸素生成に活性な光触媒材料を得ることに成功した。また固溶体形成によるバンドポテンシャル制御により光触媒特性の制御が可能であることを示した。本研究で合成した酸窒化物固溶体について、今後適切な助触媒や反応条件の検討によって、可視光での水分解達成が期待される。光触媒開発においてバンドポテンシャル制御は必須であるといえることから、本研究で得られた固溶体形成による光触媒特性制御についての知見が、今後の研究の指針の一助となりうるとして本論文を締め括った。

論文審査結果の要旨

本論文は、将来実用化の可能性を秘めた太陽光水素製造技術の1つである光触媒による水分解に関連するものであり、可視光応答性の酸窒化物光触媒について、酸化物との固溶体を形成させることによる窒化度制御を通じて光触媒の反応特性に強く影響するバンドポテンシャルを制御することで光触媒特性を制御することを目的とするものである。

第1章では、研究の背景、目的、論文の構成を述べている。

第2章は、実験方法について述べている。

第3章では、タンタル系のペロブスカイト型酸窒化物 LaTaON_2 と酸化物 NaTaO_3 との固溶体である $\text{Na}_x\text{La}_{1-x}\text{TaO}_{1+2x}\text{N}_{2-2x}$ の光触媒特性について述べている。光触媒特性評価により、 LaTaON_2 および酸化物の割合の小さい固溶体 ($x=0.1$) が酸素生成活性に対して不活性であるのに対して、 $x=0.2-0.85$ の固溶体が酸素生成能を有していることを明らかにしている。そして、固溶体形成により酸素生成活性が発現した要因を明らかにするために、光電子分光法や光電気化学測定を行うことで酸窒化物固溶体のバンドポテンシャル解析が行われている。その結果、酸窒化物固溶体では、窒化度が減少することに伴い価電子帯ポテンシャルが LaTaON_2 と比較して正側へシフトしていることを突き止めている。さらに、光触媒活性とバンドポテンシャルの相関関係について考察することにより、酸窒化物光触媒上で水の酸化反応が進行するためには、水の酸化電位に対して価電子帯ポテンシャルが 0.4V 以上正側にある必要があることを突き止めている。酸素生成能を有しているタンタル系のペロブスカイト型酸窒化物光触媒は、これまでに報告されておらず、本研究において初めて酸素生成反応に活性なタンタル系ペロブスカイト型酸窒化物光触媒の開発に成功した点は、高く評価できる。

第4章では、タンタル系酸窒化物 LaTaON_2 とチタン系酸化物 SrTiO_3 との固溶体である $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{1+2x}\text{N}_{2-2x}$ の光触媒特性について述べている。第3章で述べられている $\text{Na}_x\text{La}_{1-x}\text{TaO}_{1+2x}\text{N}_{2-2x}$ 固溶体では、価電子帯ポテンシャルの正側へのシフトに伴いバンドギャップが顕著に拡大するのに対して、 $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{1+2x}\text{N}_{2-2x}$ 固溶体では、チタンの $3d$ 軌道が伝導帯形成に寄与することで伝導帯ポテンシャルも正側へシフトするためにバンドギャップの拡大が抑制されることを突き止めている。そして、 $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{1+2x}\text{N}_{2-2x}$ 固溶体においても、価電子帯ポテンシャルの正側へのシフトに伴い酸素生成活性が発現することを見出している。

第5章では、総括を述べており、研究結果で得られた知見を述べるとともに、今後の展望について述べている。

以上より本論文は、ペロブスカイト型酸窒化物光触媒の価電子帯バンドポテンシャルを固溶体形成により正側にシフトさせることで水の酸化反応に対する駆動力が増大され、酸素生成能が発現するという作業仮説の提案とその実証を行うことで光触媒特性制御の新しい手法を確立しているものであり、光触媒研究発展への貢献は少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。